

[First Hit](#)   [Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L9: Entry 18 of 33

File: JPAB

Mar 13, 1989

PUB-NO: JP401066537A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01066537 A

TITLE: METHOD AND APPARATUS FOR ANALYZING HYDROGEN IN GAS

PUBN-DATE: March 13, 1989

## INVENTOR-INFORMATION:

| NAME            | COUNTRY |
|-----------------|---------|
| ONO, AKIHIRO    |         |
| AKASAKA, YUICHI |         |
| TOZAWA, ISAO    |         |

## ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME              | COUNTRY |
|-------------------|---------|
| NIPPON STEEL CORP |         |
| RIKEN KOGYO KK    |         |

APPL-NO: JP62224537

APPL-DATE: September 8, 1987

US-CL-CURRENT: 73/23.2

INT-CL (IPC): G01N 1/00; G01N 27/12

## ABSTRACT:

PURPOSE: To simplify operation, by a method wherein a gas containing more than 10% of oxygen running at a fixed flow rate is employed as carrier gas and a fixed amount of a sample gas previously measured is sent into a measuring cell with a semiconductor type hydrogen detector.

CONSTITUTION: A sample gas is injected into a constant amount sample gas metering device 7 from a sample gas injector 5 and sent into a measuring cell 9 by a carrier gas from an air pump 1. (A reference hydrogen gas is introduced into the cell 9 through a reference hydrogen gas metering device 8 to determine a relationship between the concentration of hydrogen and an output signal of a hydrogen gas detector 10 beforehand.) Then, the sample gas carried on the carrier gas flows into and passes through the cell 9 housed in a thermostatic cell 11 without being retained. Then, the concentration of hydrogen is calculated by a calibration curve formula with an output signal of the detector 10 previously stored in a data processor 14 and shown on a results of analysis display device 15, thereby achieving a handy determination.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-66537

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 01 N 1/00  
27/12

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

R-7324-2G  
A-6843-2G

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月13日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ガス中水素の分析方法および装置

⑰ 特 願 昭62-224537

⑱ 出 願 昭62(1987)9月8日

⑲ 発 明 者 小 野 昭 絃 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式會社  
第1技術研究所内  
⑲ 発 明 者 赤 坂 祐 一 東京都台東区台東1丁目6番6号 リケン工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 戸 澤 勇 雄 東京都台東区台東1丁目6番6号 リケン工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
⑲ 出 願 人 リケン工業株式会社 東京都台東区台東1丁目6番6号  
⑲ 代 理 人 弁理士 大関 和夫

明 細 書

1. 発明の名称

ガス中水素の分析方法および装置

2. 特許請求の範囲

(1) 配管中を一定流量で流れ、酸素を10%以上の一定濃度で含みかつ除湿した気体をキャリアーガスとして、予め計量された一定量の試料ガスを、試料ガス導入管および排出管を備え内部に半導体式水素ガス検知素子を設置し、かつ恒温室内に収納した測定セル中に送り込み試料ガス中の水素濃度を求めることを特徴とするガス中水素の分析方法。

(2) キャリアーガス供給源、ガス除湿器、ガス流量制御器よりなるキャリアーガス供給部、標準水素ガスポンプ、標準水素ガス計量器よりなる標準水素ガス供給部、試料ガス注入器、試料ガス計量器よりなる試料ガス導入部、試料ガス導入管および試料ガス排出管を備え内部に半導体式水素ガス検知素子を収納し、かつ恒温室内に設置した測定セル部、および同測定セル部に接続する電源装

置、増幅器、データ処理装置、分析結果の表示、記録装置を備えたことを特徴とするガス中水素の分析装置。

(3) キャリアーガス供給部が、空気を加圧、供給するポンプ、空気除湿器、空気流量制御器よりなる特許請求の範囲第2項記載のガス中水素の分析装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ガス中の水素の定量方法および定量装置に関するものである。

(従来の技術)

金属の精錬プロセスや化学製造プロセス等において発生するガス中の水素分析は、精錬反応や化学反応の状態を知り、製造工程管理や品質管理のために重要である。例えば、製鉄業では転炉での脱炭の次工程である真空脱ガス処理工程において、発生する排ガスを採取して水素分析を行うことにより脱水素処理の工程管理および製品の品質管理を行うことが試みられている。

ガス中の水素の分析には通常、熱伝導度を検出するガスクロマトグラフィーが採用されている。この方法は、注入して計量された試料ガスをヘリウム、窒素、アルゴン等の不活性ガスをキャリアーガスとして用い、分離カラムに導入して水素と他のガス成分とを分離し、次に熱伝導度検出器に送り込んで水素の定量を行うものである(参考文献、新実験化学講座9、分析化学(Ⅱ)3.1ガスクロマトグラフィーp60~71)。熱伝導度検出器は次のようなものである。タングステン等できた感度素子及び補償素子に一定電流を通じて加熱しておき、ヘリウム等のキャリアーガスのみが流れている時は、両素子からは一定の速度で熱がキャリアーガス中に奪われて両素子は定常的な温度を保っている。次にキャリアーガス中に熱伝導度の異なるガス成分が混入してくると、この定常状態は破られ、感度素子の温度が変化し、感度素子の抵抗変化がホイートストンブリッジ回路で測定され、試料ガス中の水素量が求められる(上記参考文献p68~69)。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明は、ガス中の水素を分析する場合に、その手法として従来の熱伝導度検出器にかわって半導体式水素ガス検知器を採用した点に特徴がある。

半導体式ガス検知器(参考文献、「半導体センサーの知能化」編集・発行所ミマツデータシステムp165~p186)は、金属酸化物半導体表面に気体分子が吸着されることによりその電気伝導度が変わることを利用して、ガス濃度を検出するものである。水素ガス検知器は、金属酸化物半導体表面に分子ふるい機能をもたせる目的で $\text{SiO}_2$ 膜を蒸着することによって、エタノールや $\text{CO}$ など水素分子より大きな分子を表面で遮断し、選択性をもたせた半導体水素ガス検知素子を用いたものである(水素選択性特性:上記参考文献p184参照)。又、この半導体水素ガス検知素子は、対象とするガスの吸脱着を速め、再現性を得るために300~400℃の高温状態を維持し、酸素の供給が必要である。

これまでガス検知器は、対象とするガス濃度が

(発明が解決しようとする問題点)

従来の技術である熱伝導度検出器を用いるガスクロマトグラフィーによる水素分析には、次のような問題がある。

(1)熱伝導度検出器は、選択性をもたないために試料ガスは予め分離カラムを通して水素と共存する他の成分とを分離する必要がある。

(2)試料ガス中の水素を分離するために分析所要時間が長くなる。

(3)熱伝導度検出器はその原理に熱の授受が関係することから±0.1℃程度の厳密な温度制御が必要である。

(4)熱伝導度検出器内には、加熱したフィラメントを内蔵しているため燃焼酸化による損耗防止上キャリアーガスに例えば空気などの酸化性ガスを使用することができない。

上記のような問題点を解決することにより、構造が極めて簡単に小型安価でしかも実用上便利な水素の分析方法および装置を提供することができる。

予め設定しておいたボーダーラインを超えた場合に警報を発するなどの使われ方をしており、本発明のように厳密なガス定量分析を目的としていなかった。

本発明は上述したような半導体式水素ガス検知素子を採用し、強制的に作ったキャリアーガスの流れにより試料ガスを導入するなど一定条件下での測定による定量精度向上、あるいは分離カラムの省略、検知素子設置雰囲気の温度制御条件の緩和、キャリアーガスに空気の利用等装置構造の簡単化、操作の簡易化、実用性の大幅向上などを達成したものである。

第1図に示す本発明の実施例装置および第2図、第3図に示す本発明装置に用いた検出器の特性の測定結果などをもとに本発明の構成、作用等について説明する。

第1図に示す本発明装置は、キャリアーガス供給部、標準ガス導入部、試料ガス導入部、半導体ガス検知素子を収納する測定セル部および分析結果表示部等を主体に構成される。キャリアーガス

供給部は、エアーポンプ1、除湿器2、ガス流量制御器3から構成される。キャリアーガスには、酸素を体積百分率で10%以上含む気体を通して、従って、20.9%の酸素を含む空気を用いるのが最も容易で便利であるが、もちろんアルゴンや窒素をベースに酸素を10%以上混合した気体を用いてもよい。

本発明に用いた半導体式水素ガス検知素子に、酸素を段階的に約10%までを含み、水素を500ppm含むアルゴンベースのガスを一定流量で供給し、検知素子の酸素濃度特性を調べた。

第2図には、記録計による測定チャートを示した。酸素濃度が15%の時は、検知素子による水素の検出の応答速度も速く、短時間で一定出力を示し、水素を含まずに酸素15%を含むアルゴンガスに切替えた場合も出力は速やかにもとのベースラインに戻った。酸素濃度が7.5%の場合は、応答性はやや低下し、出力がベースラインに戻る速さも低下した。更に酸素濃度を3.3%に下げた場合には、酸素濃度の不足から検知素子での脱吸

若に水素の一部のみしか関与できなくなるために、応答性は速くなるものの低値を示して定量を不能とし、又出力がもとのベースラインに戻るのに非常に長い時間を必要とした。

第3図には、一度水素を検知して示した出力が、水素を含まない酸素混合アルゴンガスを供給した時点から元のベース出力に戻るまでに要した時間をプロットした。第3図に示すように酸素濃度が10%を境にそれ以下では極端に長時間を要した。

これらの検討結果から本発明に用いた半導体式水素ガス検知器に試料ガスを送り込むキャリアーガスの組成は酸素を10%以上を含む窒素、アルゴン、ヘリウム等の気体が適切であることが明らかである。実際上はこれらの組成のキャリアーガスを準備する手数を省くことができる大気が最も便利である。又、水素ガスが存在しない場合でも、キャリアーガス中の酸素濃度が変わると水素ガス検知器の抵抗値が変化する。これは、半導体式水素ガス検知素子への酸素吸着が抵抗値を直接支配していることを証明しており、キャリアーガス中の酸

素濃度は10%以上の一定濃度とすると共にその濃度変ってしまつては水素定量が困難となり、一定でなければならず、ガス流量制御器3により常に一定流量で供給する。又、半導体式水素ガス検知素子は気体の湿度に敏感に反応する。これは湿度が半導体の抵抗値を下げるような形で吸着するためと考えられており、シリカゲルやモレキュラシーブを充填したカラムからなる除湿器2を通すことによって除湿、乾燥する必要がある。

試料ガス導入部は、マイクロシリンジ等の試料ガス注入器5によってセプタム等から一定量を、一定容量のテフロンチューブあるいはステンレス鋼管からなる試料ガス計量器7に注入し、一定量を計量する部分である。計量された試料ガスは流路切替弁4の作動により、キャリアーガスによって水素ガス検知素子10を内蔵した測定セル9中へ送り込まれる。

標準ガス導入部は、マイクロシリンジあるいは標準水素ガスを充填したボンベ6から標準水素ガスを計量器8へ供給し、一定量を計量する部分で

ある。切替弁4、4'の作動によって計量した標準水素ガスを測定セル9へ送り込み、水素濃度と検知素子の出力信号量との相関関係を求めておき、実際の試料ガス出力信号量を代入して試料中の水素濃度を求める。

測定セル部は、半導体式水素ガス検知素子10を内蔵した測定セル9、および測定セル9を収納する恒温室11から構成される。半導体式水素ガス検知素子10は前述したように金属酸化物半導体表面に $\text{SiO}_2$ 膜を蒸着し、電極とヒーター用のイリジウム-パラジウム合金などの導線を埋め込んでいる。半導体は $\text{SnO}_2$ の焼結体が主に用いられるが、 $\text{ZnO}$ や $\text{TiO}_2$ などでもよい。

この検知素子は本来、水素、 $\text{CO}$ などの無機化合物、メタン、エタンなどの飽和鎖式炭化水素、エチレン、プロピレンなどの不飽和式炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの環式炭化水素あるいはアルコール類等を検出し、ほとんど選択性を持たない。しかし、 $\text{SiO}_2$ 膜の蒸着処理を行って製造された水素ガス検知素子は水素測定における選択性に

すぐれ、例えばCOが水素と同じ出力信号を得るには水素の1000倍の濃度である必要がある。

もしも、試料ガス中に共存する他の成分量が多く、水素定量に影響を受けるような場合には、必要に応じて測定セル9の前に分離カラムを設置する方法をとるのがよいが、通常の場合は分離カラムを必要としない。

測定セル9の構造は、キャリアーガスによって運ばれてくる試料ガスが滯ることがなく速やかに水素ガス検知素子10を通過できるように、内容積は極力少なく、試料ガス導入管16と同排出管17を両端に備えた円筒管形状のものが適している。

前述したように水素ガス検知素子10は、常時300～400℃に加熱されており、例えば数100 ml/min程度の一定流速のキャリアーガスが常時一定条件で、閉鎖系となった測定セル9中の検知素子10にあたって通過するだけであるために、検知素子10の温度は一定となる。通常、ガスクロマトグラフィーで水素ガスの検出器として用い

られる熱伝導度検出器は±0.1℃のような厳密な温度制御条件に設置しなければならないのに比べ、本発明で用いる半導体水素ガス検知素子10は、設置される測定セル9の温度制御は格段とゆるやかでよい。しかし、本発明の目的は正確な水素の定量分析であることから、測定セル9は±2～3℃の精度で制御した恒温室に設置している。  
(実施例)

溶鋼中に吹き込んだアルゴンガスを大気がほとんど混入しないように回収したガス中の水素を第1図に示した装置を用いて分析した。回収ガスをマイクロシリンジ5で注入し、試料ガス計量器7で1 mlを正確に採取する。切替弁4を切替え、エアープンプ1から除湿器2を経由し、流量制御器3で150 ml/minの流量に調整されたキャリアーガス用の空気の流れによって試料ガスを約50℃に調整した恒温室11内の測定セル9に試料ガス導入管16から導入する。試料ガスは電源12と接続する検知素子10と接触して通過し、排出管17より系外に排出される。検知素子の出

力信号は増幅器13ないしはアツテネーターを経由し、データ処理装置14で検出ピークの積分強度ないしはピーク高さをもとに予めメモリーしてある検量線式から試料ガス中の水素濃度を算出し、分析結果表示器15に表示・記録した。分析結果例を第1表に示した。

第 1 表

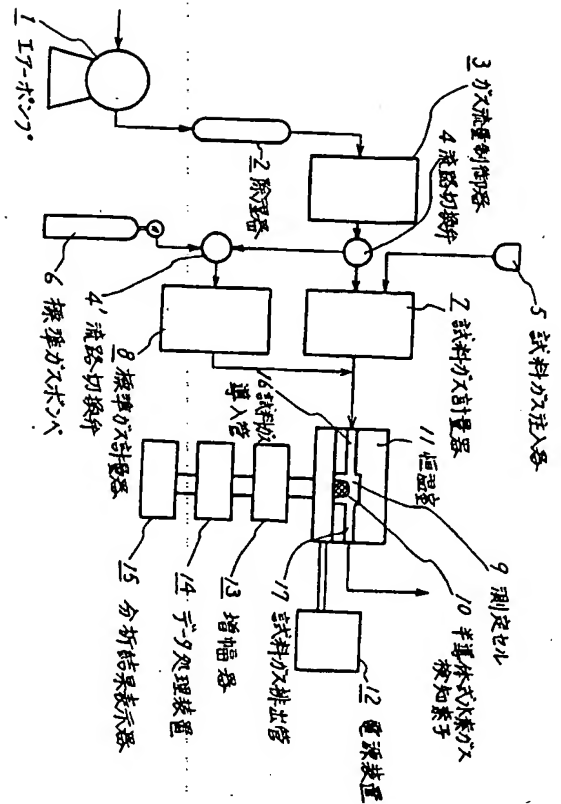
| 試料ガス | 本発明   | 熱伝導度検出ガスクロマトグラフィー |        |                    |                    |
|------|-------|-------------------|--------|--------------------|--------------------|
|      | H %   | H %               | CO (%) | O <sub>2</sub> (%) | N <sub>2</sub> (%) |
| A    | 5.25  | 5.17              | 25.5   | 0.52               | 10.9               |
| B    | 7.42  | 7.24              | 20.2   | 0.50               | 10.2               |
| C    | 10.10 | 10.02             | 18.8   | 0.45               | 9.8                |

第1表には従来法である熱伝導度検出ガスクロマトグラフィーによる分析結果を併記したが、水素定量値はよく一致し、共存するCOガスの影響も受けていない。

(発明の効果)

以上説明したように本発明は、従来一般に採用されている熱伝導度検出ガスクロマトグラフィーに比べ、ガス中水素の定量が極めて簡便になった。すなわち、従来法に比べ、分離カラムが不要になり、検知素子の雰囲気温度の制御条件の緩和が達成できたことで装置が安価になり、更に小型、簡単化され、メンテナンスを含め、装置の取扱いが非常に簡便になった。更には、キャリアーガス

第1図



に酸素を含ませることが可能になり、安価で扱い易い空気の利用が実現した。このため、不活性ガスポンプが不要になり、装置が携帯できるなど設置場所の制限がなくなり、分析コストの低減などメリットは大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例装置の説明図、第2図、第3図は本発明検出器の特性の測定結果を示す図である。

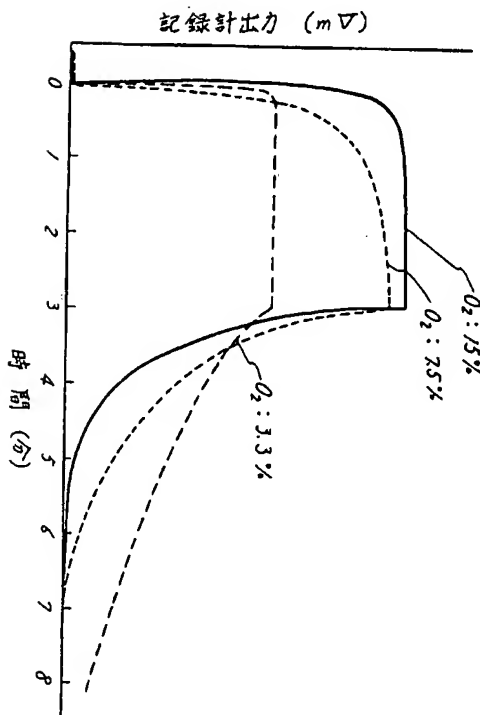
1…エアープンプ、2…除湿器、3…ガス流量制御器、4、4'…流路切換弁、5…試料ガス注入器、6…標準ガスポンプ、7…試料ガス計量器、8…標準ガス計量器、9…測定セル、10…半導体式水素ガス検知素子、11…恒温室、12…電源装置、13…増幅器、14…データ処理装置、15…分析結果表示器、16…試料ガス導入管、17…試料ガス排出管。

特許出願人 新日本製鐵株式会社他1名

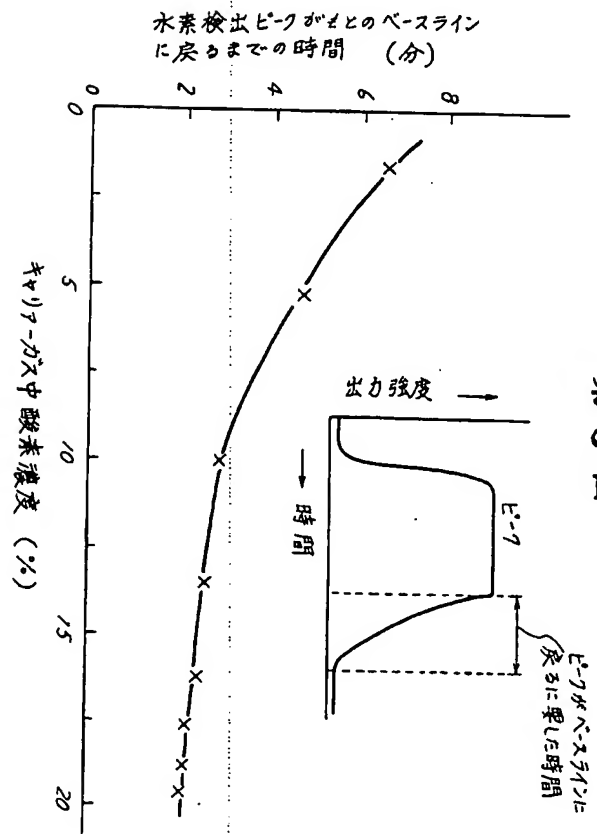
代理人 大 関 和 夫



第2図



第3図



手続補正書(自発)

昭和62年11月4日

特許庁長官 小川邦夫殿

(1) 明細書11頁2行「1000倍」を「500倍」に補正する。

(2) 同14頁第1表を下記の通り補正する。

第 1 表

| 試料ガス | 本発明                | 熱伝導度検出ガスクロマトグラフィー  |        |                    |                    |  |
|------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|--|
|      | H <sub>2</sub> (%) | H <sub>2</sub> (%) | CO (%) | O <sub>2</sub> (%) | N <sub>2</sub> (%) |  |
| A    | 5.25               | 5.17               | 25.5   | 0.52               | 10.9               |  |
| B    | 7.42               | 7.24               | 20.2   | 0.50               | 10.2               |  |
| C    | 10.10              | 10.02              | 18.8   | 0.45               | 9.8                |  |

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第224537号

## 2. 発明の名称

ガス中水素の分析方法および装置

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区大手町二丁目6番3号  
 (665) 新日本製鐵株式会社 外1名  
 代表者 齋藤 裕

## 4. 代理人 〒100

東京都千代田区丸の内二丁目4番1号  
 丸ノ内ビルディング374区 TEL 201-4818  
 弁理士(6480) 大関和夫

## 5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 7. 補正の内容

